

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-51792

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 7 月 6 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 G 75/02

識別記号  
NTW

庁内整理番号  
7308-4 J

F I

技術表示箇所

請求項の数10(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭63-7667

(22)出願日 昭和63年(1988) 1 月19日

(65)公開番号 特開昭63-289025

(43)公開日 昭和63年(1988)11月25日

(31)優先権主張番号 6 4 0 9

(32)優先日 1987年 1 月23日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 999999999

フィリップス ビトロリアム カンパニ  
ー

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルスビ  
ル (番地なし)

(72)発明者 ギュイ セナトアー

アメリカ合衆国 テキサス州 ボーガー,  
エイ アドバ トレイル 11

(72)発明者 アフィフ マイクル ネシェイワット

アメリカ合衆国 オクラホマ州 パートル  
スビル, ナンバー 1216, エスイー キン  
グス ドライブ 1557

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外 2 名)

審査官 板橋 一隆

(54)【発明の名称】 ポリ (p-フェニレンスルフィド) の改良製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の p-ジハロベンゼンを、少  
なくとも 1 種の水酸化アルカリ金属と少なくとも 1 種の  
硫化水素アルカリ金属との脱水混合物と、少なくとも 1  
種の極性有機溶媒の存在下、重合条件下でポリ (p-フェ  
ニレンスルフィド) を含有する反応混合物を生成するの  
に充分な時間一緒にすることから成る、ポリ (p-フェニ  
レンスルフィド) の製造方法において、前記脱水混合物  
中の水酸化アルカリ金属：硫化水素アルカリ金属のモル  
比、約 0.80:1~0.98:1 を使用することを特徴とする、前  
記ポリ (p-フェニレンスルフィド) の改良製造方法。

【請求項 2】 水酸化アルカリ金属が水酸化ナトリウムで  
あり、硫化水素アルカリ金属が硫化水素ナトリウムであ  
る、特許請求の範囲第 1 項に記載のポリ (p-フェニレン  
スルフィド) の製造方法。

2

【請求項 3】 p-ジハロベンゼンが p-ジクロロベンゼンで  
ある、特許請求の範囲第 2 項に記載のポリ (p-フェニ  
レンスルフィド) の製造方法。

【請求項 4】 (a) 重合が実質的に完了した後、反応混合  
物から極性有機溶媒および存在する任意の水を除去し、  
(b) 工程 (a) からの前記反応混合物を水洗してハロゲ  
ン化アルカリ金属を抽出し、そして  
(c) 工程 (b) からの水洗した反応混合物からポリ (p-  
フェニレンスルフィド) を濾取し、それによって前記ポ  
リ (p-フェニレンスルフィド) を回収することから成  
る、

諸工程によつて、前記反応混合物から前記ポリ (p-フェ  
ニレンスルフィド) を回収することを更に包含する、特  
許請求の範囲第 1 項に記載のポリ (p-フェニレンスル  
フィド) の製造方法。

【請求項5】(a)反応混合物を、ポリ(p-フェニレンスルフィド)が溶融した相にある温度以上の温度において、極性有機溶媒に可溶であり、かつポリ(p-フェニレンスルフィド)に対しては非溶媒である分離剤の、極性有機溶媒から溶融したポリ(p-フェニレンスルフィド)の相分離を生じさせるのに十分な量と接触させ、  
(b)工程(a)からの前記反応混合物の温度を十分に減少させて、前記極性有機溶媒中に粒状のポリ(p-フェニレンスルフィド)を含有するスラリーを生成させ、  
(c)工程(b)において生成した前記スラリーを濾過して、それから粒状ポリ(p-フェニレンスルフィド)を回収し、  
(d)前記回収ポリ(p-フェニレンスルフィド)を洗滌し、それによって不純物を除去する、  
ことから成る工程によって、前記反応混合物から前記ポリ(p-フェニレンスルフィド)を回収する、特許請求の範囲第1項に記載のポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

【請求項6】分離剤が水である、特許請求の範囲第5項に記載のポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

【請求項7】少なくとも1種のp-ジハロベンゼンを、水酸化アルカリ金属と硫化水素アルカリ金属との脱水混合物と、有機アミドの存在下、重合条件下で、前記混合物中の前記水酸化アルカリ金属：前記硫化水素アルカリ金属のモル比を約0.80:1~0.98:1の範囲にして、p-ジハロベンゼン：硫化水素アルカリ金属のモル比を約1.1~約1.1:1の範囲にして混合し、それによってポリ(p-フェニレンスルフィド)を製造し、次いで重合反応混合物から前記ポリ(p-フェニレンスルフィド)を回収することから成る、押出量約100g/10分~約1000g/10分を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

【請求項8】水酸化アルカリ金属が水酸化ナトリウムであり、硫化水素アルカリ金属が硫化水素ナトリウムである、特許請求の範囲第7項に記載のポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

【請求項9】有機アミドがN-メチル-2-ピロリドンである、特許請求の範囲第8項に記載のポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

【請求項10】p-ジハロベンゼンがp-ジクロロベンゼンである、特許請求の範囲第9項に記載のポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 発明の分野

本発明は、芳香族化合物から重合体の製造方法に関する。一つの観点からみると、本発明は、p-フェニレンスルフィド重合体の製造方法に関する。他の観点からみると、本発明は、高押出量(extrusion rate)を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)の製造方法に関する。更に他の観点からみると、本発明は、ポリ(p-フェニレンスルフィド)の反応混合物から、高押出量を有

するポリ(p-フェニレンスルフィド)の回収方法に関する。

##### 発明の背景

極性有機溶媒中において、硫化アルカリ金属を用いる反応によつて、ポリハロー置換芳香族化合物からアリーレンスルフィド重合体を製造する基本的な方法は、米国特許第3,354,129号に記載されている。それ以来、製造されたポリ(アリーレンスルフィド)の溶融流量(melt flow rate)を改質または調節するための多くの仕事が行われてきた。例えば、後重合方法において硬化反応または連鎖延長反応を用いると溶融流量を減少することは知られている。更に、また、重合反応混合物中に、カルボン酸アルカリ金属および/または1分子当たり3以上のハロゲン原子を有するポリハロー置換芳香族化合物を使用すると、溶融流量を減少することは知られている。これらの例示による知見から、溶融流量は、分子量とは逆に関係すると考えられる。後述において特に定義する押出量は、低分子量範囲におけるアリーレンスルフィド重合体に特性を与えるために特に有用な溶融流量の特別なタイプである。

しかし、電子封入(electronic encapsulation)のような技術分野においては、高押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)を必要としている。そのような高押出量を有する重合体を再製造する方法は、現在、種々の理由、例えば添加した反応体物質のコスト増加、過剰の反応体を再循環させることの必要性、または反応成分の仕込みにおける僅かの間違いによつて完全に規格外の重合体を造ってしまう危険等、のために不満足である。それ故、本発明の目的は、容易に調節可能な方法において、高押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)を製造するための方法を提供することである。本発明の他の目的は、反応混合物中の反応体比を調節することによつて高押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)を製造するための方法を提供することである。本発明の他の目的は、約100~約1000g/10分の押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)を製造するための方法を提供することである。

##### 発明の記述

本発明によつて、p-ジハロベンゼンと、水酸化アルカリ金属および硫化水素アルカリ金属(alkali metal bisulfide)の脱水混合物とを、極性有機溶媒中において混合し、得られた混合物を重合条件にかけてポリ(p-フェニレンスルフィド)を生成させることから成り、かつ前記脱水混合物中における水酸化アルカリ金属：硫化水素アルカリ金属のモル比は、約0.08:1~0.98:1である、高押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)

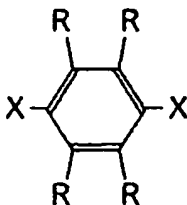
(PPS)の製造方法が提供される。この水酸化アルカリ金属/硫化水素アルカリ金属のモル比を使用することにより、容易に回収することができ、かつ電子部品のカプセル比のような応用のために使用するのに適した高押出

量を有するポリ（p-フェニレンスルフィド）を提供することができる。

本明細書中に使用された用語「押出量（extrusion rate）」は、ASTM D1238, Procedure B—Automatically Timed Flow Rate Measurementに基づいた熔融重合体についての流量（flow rate）測定に照会されており、これは、600°Fで行われ、345gの全駆動量と0.0825±0.0002インチの直径および1.250±0.002インチの長さの寸法を有するオリフィス（orifice）を使用している。

本発明に有用な極性有機溶媒には、ラクタム類およびスルホン類を包含しているアミド類が包含される。前記極性有機溶媒の例には、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、N,N'-ジメチルエチレン尿素、N,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、スルホン、N,N'-ジメチルアセトアミド、低分子量のポリアミド類等が包含される。有機アミド類は、極性有機溶媒の現在における好ましいクラスであり、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）がこのクラスの好ましい部材である。

本発明方法に用いることができるp-ジハロベンゼン類は、



〔式中、各Xは、塩素、臭素、およびヨ素から成る群から選ばれ、各Rは、水素、および炭化水素基（この炭化水素基は、アルカリ基、シクロアルキル基、またはアリール基、またはそれらの組合せ、例えばアルカリル基またはアラルキル基、等である）から成る群から選ばれ、各分子中の炭素原子の総数は、6～約24の範囲内であり、かつ使用されたp-ジハロベンゼンの少なくとも50モル%において各Rは水素でなければならない〕によって表わすことができる。

本発明の方法に使用することができるp-ジハロベンゼン類には、p-シクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジアイオドベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-アイオドベンゼン、1-ブロモ-4-アイオドベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソプロピル-2,5-ジブロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-ブチル-4-シクロヘキシル-2,5-ジブロモベンゼン、1-ヘキシル-3-ドデシル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクタデシル-2,5-ジアイオドベンゼン、1-フェニル-2

クロロ-5-ブロモベンゼン、1-p-トリル-2,5-ジブロモベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクチル-4-(3-メチルシクロペンチル)-2,5-ジクロロベンゼン等、およびこれらの混合物が包含される。

本発明の方法に使用することができる硫化水素アルカリ金属類には、硫化水素リチウム、硫化水素ナトリウム、硫化水素カリウム、硫化水素ルビジウム、硫化水素セシウム、およびこれらの混合物が包含される。通常、硫化水素アルカリ金属は、水和形態において、および/または、水性混合物として、好ましくは使用温度において液体状態において、使用される。硫化水素アルカリ金属と存在する水は、かなりの範囲に亘って変化するが、一般的には、水は、水和した水としておよび/または遊離水として、硫化水素アルカリ金属と会合した水の全量に基づいて約20～約60重量%、好ましくは約25～約40重量%の範囲内の量で存在する。

本発明の方法に使用することができる水酸化アルカリ金属類には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、およびこれらの混合物が包含される。水酸化アルカリ金属は、無水形態において使用することができるが、好ましくは、水和形態において、および/または、水性混合物として、更に好ましくは使用温度において液体状態において、使用される。水酸化アルカリ金属と存在する水は、かなりの範囲に亘って変化するが、一般的には、水は、水和した水としておよび/または遊離水として、水酸化アルカリ金属と会合した水の全量に基づいて約70重量%まで、好ましくは約25～約60重量%の量で存在する。

本発明の方法によるp-フェニレンスルフィド重合体の製造において、水酸化アルカリ金属および硫化水素アルカリ金属の混合物は、通常、極性有機溶媒例えばNMPに加える。次いで、実質的に全ての水を蒸溜操作によって除去し、水酸化アルカリ金属、硫化水素アルカリ金属、および極性有機溶媒から誘導された脱水組成物を提供する。硫黄種の少量の損失が脱水中に生起するので、脱水された組成物の試料を、水性媒体中において、標準1N HClを用いて滴定することにより分析することが望ましい。この滴定は、水酸化アルカリ金属の含量を反映する第1のエンドポイントを示し、そして硫化水素アルカリ金属の含量を反映する第2のエンドポイントを示す。水酸化アルカリ金属：硫化水素アルカリ金属のモル比は、次の関係によつて直接測定することができる：第1エンドポイントまでの滴定液ml÷（第2のエンドポイントまでの滴定液ml-第1のエンドポイントまでの滴定液ml）。脱水組成物中の水酸化アルカリ金属：硫化水素アルカリ金属のモル比が約0.80:1～0.98:1好ましくは約0.85:1～0.98:1である該組成物を使用することによつて、高押出量を有するポリ（p-フェニレンスルフィド）が

定易に得られることが見出された。

次いで、極性有機溶媒を追加または追加しないで、少なくとも1種のp-ジハロベンゼンを、前述した脱水組成物と混合し、重合条件にかけた。p-ジハロベンゼン：硫化水素アルカリ金属のモル比は、かなりの範囲に亘つて変化するが、一般的に、約0.9:1～約1.2:1、好ましくは約1:1～1.1:1の範囲内にある。

重合反応混合物中に使用された極性有機溶媒の量は、かなり変化する。一般的に、極性有機溶媒：硫化水素アルカリ金属のモル比は、約1:1～約10:1の範囲内、好ましくは約2:1～約5:1の範囲内にある。

重合を行う反応温度は広い範囲に亘つて変化させることができるが、一般的に、約150℃～約400℃、好ましくは約200℃～約300℃の範囲内にある。反応時間も広範囲に変化させることができるが、部分的には反応温度に依存する。一般的には、約10分間～約72時間、好ましくは約1時間～約8時間の範囲内にある。圧力は、p-ジハロベンゼンを維持し、かつ極性有機溶媒を実質的に液体相に維持するのに十分な圧力であるべきである。

本発明の方法によつて造られた高押出量を有するポリ(p-フェニレンスルフィド)の回収のために、種々な既知方法を用いることができるが、加熱された反応混合物を、圧力を下げて大気圧にし、反応混合物から極性有機溶媒を実質的に完全にフラツシユ蒸溜させる方法を使用することが好ましい。このフラツシユ蒸溜された反応混合物残渣を、液体希釈剤、例えば水（この中に、ハロゲン化アルカリ金属および他の不純物が可溶である）、を用いてスラリーにする。液体希釈剤を、溶解した不純物とともに、例えば濾過によつて除去し、粒状のポリ(p-フェニレンスルフィド)を残置させる。この洗滌方法は、ポリ(p-フェニレンスルフィド)の純度が所望のレベルに達するまで繰返す。使用することができる他の既知方法は、“水冷却(water quench)”方法である。この方法は、重合反応混合物を、PPS[ポリ(p-フェニレンスルフィド):poly(p-phenylene sulfide)の略]が熔融状態にある温度以上の温度において、極性有機溶媒に可溶であり、かつ

PPSに対しては非溶媒である分離剤例えば水の、極性有機溶媒から熔融したPPSの相分離を生じさせるのに十分な量と、接触させる方法である。この冷却された相分離された混合物を次いで冷却すると、極性有機液体に粒状PPSのスラリーを生成し、これを濾過して粒状のPPSを回収することができる。分離したPPSは前述の如くして洗滌することができる。

#### 実施例

当業者が本発明を更によく理解するのを助けるために実施例を示すが、これらの実施例により本発明の範囲が不当に制限されるものではない。特別の反応体、条件、比率等は、全て本発明の例示であつて、本発明の範囲を制限するものではない。

#### 実施例 1

1系列の重合実験を、PPS製造用の90ガロンの攪拌機(400rpm)付反応器中にて行つた。これらの実験のための反応体の配合量を次に示す。

#### 化合物

(ポンドーモル)

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	2.7944	
水酸化ナトリウム(NaOH)	(a)	変化させた
硫化水素ナトリウム(NaSH)	(b)	0.9246
p-ジクロロベンゼン(DCB)		0.9435

(注) :

(a) 50.52重量%NaOH水溶液として仕込んだ。

(b) 59.168重量%NaSHおよび

0.225重量%Na2S水溶液として仕込んだ。

各々の実験においては、別の容器においてNaOH水溶液およびNaSH水溶液を予め混合し、それを温めた(約115℃)液体混合物を、次に続くNMPでフラツシユして、残余のNMPを含んでいる反応器中に仕込んだ。次いで、この混合物を脱水工程にかけ、水プラス若干のNMPを1/1の還流比の蒸溜によつて反応器から除いた。反応器の器上からの溜出は、反応器温度166℃において始まり、230～232℃において終り、80～84分間かつた。溜出量は67～70ポンドであつた。

次いで、熔融したDCBを、225～233℃において反応器中に仕込み、反応混合物を、232～234℃で1時間、次いで275℃で1.5時間維持した。次いで、約1時間かけて55psigに排気して揮発物質を回収し、窒素を用いて150psigに再加圧し、282℃に加熱し、次いで反応器内容物を減圧条件下にある他の容器に移して残余のNMPおよび他の揮発物質を回収するために容器上からフラツシユ蒸溜させた。

PPSを含有する反応混合物を、室温の水道水で1回洗い、熱水(82℃)ですすぎ、176℃にて脱気した水で1回洗い、熱水ですすぎ、そして176℃にて脱気した水で最後の洗いを行い、室温の脱イオン水ですすいだ。洗滌工程はPPSスラリー混合用タンクを用い、次いでナイロン繊維製移動ベルト濾過器システムを用いて、洗滌/すすぎ液体からPPSを分離した。各々の実験から得られた水洗PPSを乾燥し、各試料を前述の方法に従つて押出量を試験した。得られた結果を次の第1表に示した。

第 1 表

実験No.	NaOH仕込量 (ポンドーモル)	モル比 <sup>(a)</sup> NaOH : NaSH	押出量 g/10分
1(b)	0.9081	1.04 : 1	32
2(b)	0.9081	1.04 : 1	49
3(c)	0.8456	0.97 : 1	100
4(c)	0.8475	0.97 : 1	92

(注) :

- (a) NaOH/NaSHの脱水混合物を、水性媒体中で、INHClを用いて前述の如く滴定することによって測定した。
- (b) 対照実験。
- (c) 本発明の実験。

実験No. 3および4と実験No. 1および2とを比較している第1表の結果は、NaOH:NaSHの低いモル比、すなわち0.97:1対1.04:1、は、極めて高い押出量を有するPPSを生成させたことを示している。

#### 実施例2

PPSを製造するための2種の重合実験を、温度測定用手段、圧力測定用手段、攪拌手段、外部加熱手段、および内部冷却手段を備えた2ガロン容のオートクレーブ反応器中において行つた。これらの実験において使用した反応混合物の配合量は次の如くであつた。

化合物

	g (g-モル)
N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	1,643 (16.6)
二硫化ナトリウム <sup>(a)</sup> (NaSH)	336.4 (6.00)
水酸化ナトリウムのペレット (NaOH)	変化させた
p-ジクロロベンゼン (DCB)	904.1 (6.15)

(注) :

(a) 58.42重量% NaSH水溶液として仕込んだ。

最初に、反応器に、NaSH、NaOHペレット、およびNMPを仕込んだ。この反応器を250rpmにて攪拌しながら窒素でバージし、160℃に加熱し、水プラス若干のNMPを溜出させることによって脱水を開始させた。実験No. 5においては、反応器温度が180℃に達したとき、330mlが集つた。実験No. 6においては、反応器温度が約200℃に達したとき、390mlが集つた。

次いで、DCBを、NMPの追加の325mlと共に仕込んだ。反応混合物を265℃に加熱し、1時間維持し、265℃に加熱し、1時間維持し、次いで280℃に加熱し、1時間維持

した。反応器の圧力は、一連の反応の終りにおいて280psigであつた。温度を280℃に維持しながら50分間排気することによって圧力を65psigに減少させた。次いで、反応混合物を一夜冷却した。

各反応混合物を水洗し、次いでアセトンで洗い、得られたPPSを強制エアオープン中で乾燥し、実験No. 5においては608.6gを、実験No. 6においては601gを回収した。次いで、各実験から得られた乾燥PPSの試料の押出量の結果を、前述の方法によつて試験した。これらの実験において得られた結果を次の第2表に示した。

第2表

実験No.	NaOHの仕込量 g-モル	モル比 <sup>(a)</sup> NaOH : NaSH	押出量 g/10分
5 <sup>(b)</sup>	6.05	1.04 : 1	70
6 <sup>(c)</sup>	5.57	0.96 : 1	231

註:

- (a) 第1表の註を参照。
- (b) 対照実験。
- (c) 本発明の実験。

実験No. 6と実験No. 5とを比較している第2表の結果は、NaOH:NaSHの低いモル比は、極めて高い押出量を有するPPSを生成させたことを示している。